

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/104367 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C11D 3/00**,  
11/00, 3/02, 3/20, 3/22, 3/33, 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05593

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Mai 2003 (28.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 25 114.2 6. Juni 2002 (06.06.2002) DE

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KESSLER, Arnd**  
[DE/DE]; Am Borsberg 44, 51375 Leverkusen (DE).  
**PEGELow, Ulrich** [DE/DE]; Paulstrasse 13, 40597  
Düsseldorf (DE). **HARDACKER, Ingo** [DE/DE]; Buten-  
feld 6, 46499 Hamminkeln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, DZ,  
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CLEAR RINSE AID WITH PROTECTION AGAINST GLASS CORROSION

(54) Bezeichnung: LARSPÜLMITTEL MIT GLASKORROSIONSSCHUTZ

(57) Abstract: The invention relates to a clear rinse aid for a dish washing machine, said rinse aid having advantageous effects on the surface of glass. The inventive rinse aid contains: a) between 0.1 and 35 wt. % of non-ionic surfactant(s), b) between 0.1 and 10 wt. % of at least one agent which can provide protection against corrosion of glass products during the cleaning and/or rinsing processes of a dish washing machine, and c) enough water or aqueous solution of other active ingredients and/or auxiliary agents to make up 100 %.

(57) Zusammenfassung: Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, die an Glasoberflächen vorteilhafte Effekte bewirken, enthalten a) 0,1 bis 35 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e), b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Agens, das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, sowie c) Wasser oder eine wässrige Lösung weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe ad 100 %.



**WO 03/104367 A1**

## KLARSPÜLMITTEL MIT GLASKORROSIONSSCHUTZ

Die vorliegende Erfindung betrifft Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen für den Korrosionsschutz von Glaswaren bei Klarspülvorgängen einer Geschirrspülmaschine.

An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Neben Wasser und schwachschäumenden Niotensiden enthalten diese Klarspüler oft auch Hydrotope, pH-Stellmittel wie Citronensäure oder belagsinhibierende Polymere.

Die Korrosion von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist ein seit langem bekanntes Problem, das zum einen auf dem

- 2 -

Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung, begleitet von mit einer Hydrolyse des Silikat- Netzwerks beruht, andererseits aufgrund einer Abscheidung von Silikatmaterial auf den Glaswaren erfolgt. Beide Phänomene können bei mehrfachem Waschen in einer Geschirrspülmaschine zu Schädigungen der Glasoberflächen führen, wobei Trübungen, Kratzer, Schlieren oder dergleichen Verbraucherunzufriedenheit hervorrufen.

Im Stand der Technik wird unter anderem die Verwendung von Zink zur Überwindung dieser Probleme vorgeschlagen.

Nach der Lehre der amerikanischen Patentschrift **US 3,677,820** (Whirlpool) verhindert beispielsweise ein im Innenraum der Geschirrspülmaschine angebrachter Zinkstreifen die Korrosion von Glasoberflächen während des Reinigungsvorgangs.

Die europäische Patentanmeldung **EP 0 383 482** (Procter & Gamble) beschreibt schließlich maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend unlösliche Zinksalze, die sich durch einen verbesserten Glaskorrosionsschutz auszeichnen. Die unlöslichen Zinksalze müssen zur Erzielung eines derartigen Effekts eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

Die internationale Patentanmeldung **WO 00/39259** (Reckitt Benckiser) offenbart wasserlösliche Gläser nach DIN ISO 719, die mindestens einen glaskorrosionsinhibierenden Wirkstoff enthalten, dessen Gewichtsanteil am Glas nicht mehr als 85 Gew.-% beträgt und der unter den Bedingungen des Reinigungs- und/oder Spülgangs aus diesem Glas freigesetzt wird.

Dieser Stand der Technik weist den Nachteil, auf, daß sich die dort offenbarten Mittel nur in Vor- oder Hauptreinigungsgängen einsetzen lassen, bzw. nur dann im Klarspülgang wirken, wenn der Verbraucher ein Depotprodukt (Zinkstreifen oder Glaskörper) in der Geschirrspülmaschine anbringt. Verbraucher, die dies nicht wünschen, oder denen die Vorteile der Glaskorrosionsinhibierung mit herkömmlichen Produkten zugänglich

gemacht werden sollen, können von den Lösungen im Stand der Technik zumindest im Klarspülgang nicht profitieren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, neue Klarspüler bereitzustellen, die bezüglich der anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens gleiche Resultate liefern wie marktgängige Klarspüler und die darüber hinaus weitere Leistungsvorteile, insbesondere den Zusatznutzen der Verringerung von Glaskorrosion beim maschinelle Geschirrspülen, erbringen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, die

- a) 0,1 bis 35 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e),
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Agens, das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen,
- c) Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe ad 100 % enthalten.

Es wurde gefunden, daß es besonders vorteilhaft ist, wenn die Agentien zur Bewirkung der Glaskorrosionsinhibierung im letzten Spülgang, d.h. im Klarspülgang vorhanden sind. Auf diese Weise wird die vorteilhafte Wirkung nicht durch nachfolgende Spülgänge abgeschwächt.

Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel enthalten ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e). Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8

EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

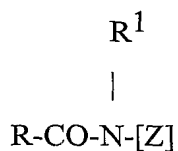
Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel  $RO(G)_z$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder

ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

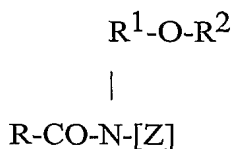
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der nachstehenden Formel,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

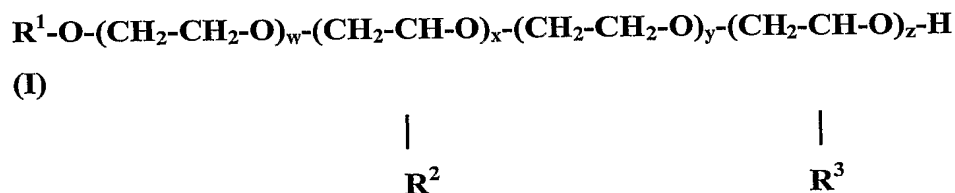
Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der nachstehenden Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die als nichionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel I enthalten



in der R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der Formel XVII lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen  $R^1$ -OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest  $R^1$  in der vorstehenden Formel I kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest  $R^1$  eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen  $R^1$  in Formel I für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen  $R^2$  bzw.  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$  bzw.  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  bzw.  $R^3$  für einen Rest  $-\text{CH}_3$ , w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen  $\text{C}_{9-15}$ -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb



Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

Geeignete zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

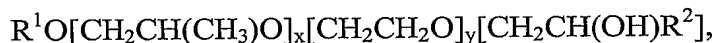
Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent<sup>®</sup> SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für  $x$  liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht  $x$  beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in

jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von  $k = 1$  und  $j = 1$  auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens beim maschinellen Geschirrspülen nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

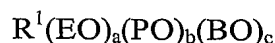
Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlossene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der Formel



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist,  $R^3$  für -H oder Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl oder *tert*-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann.  $R^2$  kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen  $R^1$  für einen  $C_{9-11}$  oder  $C_{11-15}$ -Alkylrest steht,  $R^3 = H$  ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während  $R^2$  vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln  $C_{9-11}(EO)_8-C(CH_3)_2CH_2CH_3$ ,  $C_{11-15}(EO)_{15}(PO)_6-C_{12-14}$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(CH_2)_4CH_3$  beschreiben.

Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



beschreiben, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht, ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_{15}$ ,  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_6$ ,  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_6$ ,  $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(PO)(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$ ,  $C_{12-15}(EO)_7(BO)_2$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)$  beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln  $C_{13-15}(EO)_{9-10}(BO)_{1-2}$  ist kommerziell unter den Namen Plurafac<sup>®</sup> LF 221 erhältlich. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel  $C_{12-13}(EO)_{10}(BO)_2$ .

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Klarspülmittel bevorzugt, die das/die nichtionische(n) Tensid(e) in Mengen von 1,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis

25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 22,5 Gew.-%, und insbesondere von 7,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten.

Als Wirkstoff enthalten die erfindungsgemäßen Klarspülmittel mindestens ein Agens, das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen. In bevorzugten erfindungsgemäßen Klarspülmitteln stammt (stammen) das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, der Harzsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren stammt (stammen).

Bevorzugte Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, sind Verbindungen, die Zink in oxidiert Form enthalten, d.h. Zinkverbindungen, in denen Zink kationisch vorliegt. Analog sind auch Magnesiumsalze bevorzugt. Hierbei können sowohl lösliche als auch schlecht oder nicht lösliche Zink- oder Magnesiumverbindungen in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein, wobei schlecht oder nicht lösliche Verbindungen in geeigneter Weise gegen Absetzen stabilisiert werden müssen (beispielsweise über die Parameter Partikelgröße der Teilchen und Viskosität des Mittels). Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten ein oder mehrere

Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure.

Die betreffenden Säuren stammen dabei vorzugsweise aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren.

Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-



Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2- Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylelessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat, das Zinktosylat (p-Toluolsulfonsäure-Zn-Salz) und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Klarspülmittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt. Weiter sind auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat bevorzugt einsetzbar.

Bevorzugte erfindungsgemäße Klarspülmittel enthalten das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien) in Mengen von 0,2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 9 Gew.-% jeweils bezogen auf das Klarspülmittel.

Neben nichtionischen Tensiden und Glaskorrosionsinhibitoren enthalten die erfindungsgemäßen Klarspülmittel Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe ad 100%. Je nach Menge und Art der eingesetzten Stoffe kann zudem ein Einsatz wassermischbarer Lösungsmittel erforderlich sein. Die wichtigsten Inhaltsstoffe, die neben Wasser und nichtionischen Tensiden sowie Glaskorrosionsinhibitoren in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, werden nachstehend beschrieben.

Acidifizierungsmittel können den erfindungsgemäßen Klarspülmitteln zugesetzt werden, um den pH-Wert der Flotte im Klarspülgang zu erniedrigen. Hier bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan<sup>®</sup> DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%). Klarspülmittel, die zusätzlich ein oder mehrere Acidifizierungsmittel, vorzugsweise Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren, besonders bevorzugt Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure und insbesondere Citronensäure in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

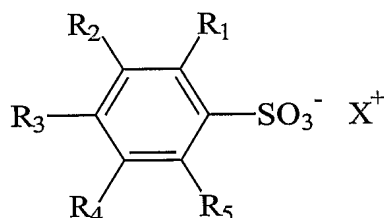
Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Mittel als Puffersubstanzen auch Salze der vorstehend genannten Säuren enthalten.. Bevorzugt sind hier die Alkalimetallsalze, und unter diesen sind die Natriumsalze besonders bevorzugt. Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von tri-Natriumcitrat.

Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, so daß bevorzugte Klarspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtwäßrige(s) Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, enthalten.

Die Klarspülmittel der vorliegenden Erfindung können weiterhin Hydrotrope enthalten. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, z.B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch-

oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z.B. Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Klarspülmittel enthalten Lösungsvermittler, vorzugsweise aromatische Sulfonate der Formel



in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, wobei jeder der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H oder einem C<sub>1-5</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest und X für ein Kation steht.

Bevorzugte Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> sind dabei unabhängig voneinander ausgewählt aus H oder einem Methyl-, Ethyl-, *n*-Propyl-, *iso*-Propyl-, *n*-Butyl-, *iso*-Butyl-, *tert*-Butyl-, *n*-Pentyl-, *iso*-Pentyl- oder *neo*-Pentylrest. In der Regel sind mindestens drei der genannten Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoffatome, wobei aromatische Sulfonate bevorzugt sind, in denen drei bzw. vier Substituenten am aromatischen Ring Wasserstoffatome sind. Der verbleibende bzw. die verbleibenden zwei Reste können dabei jede Stellung zur Sulfonatgruppe und zueinander einnehmen. Bei monosubstituierten Verbindungen der Formel I ist es bevorzugt, wenn der Rest R<sub>3</sub> ein Alkylrest ist, während R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, und R<sub>5</sub> für H stehen (*para*-Substitution).

Besonders bevorzugte aromatische Sulfonate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonat.

Von den zwei technisch erhältlichen Toluolsulfonaten (*ortho*- und *para*-Toluolsulfonat) ist das *para*-Isomer im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Auch bei den Cumolsulfonaten stellt das *para*-Isopropylbenzolsulfonat die bevorzugte Verbindung dar. Da Xylol technisch meist als Isomerengemisch eingesetzt wird, stellt auch das technisch erhältliche Xylolsulfonat ein Gemisch mehrerer Verbindungen dar, die sich aus der Sulfonierung von *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol ergeben. In diesen Isomerengemischen dominieren die Verbindungen, in denen jeweils folgende Reste in der allgemeinen Formel I für Methylgruppen stehen (alle anderen Reste stehen für H):  $R_1$  und  $R_2$ ,  $R_1$  und  $R_4$ ,  $R_1$  und  $R_3$  sowie  $R_1$  und  $R_5$ . Bei den Xylolsulfonaten steht folglich bevorzugt mindestens eine Methylgruppe in *ortho*-Stellung zur Sulfonatgruppe.

X in der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel steht für ein Kation, beispielsweise ein Alkalimetallkation wie Natrium oder Kalium. X kann aber auch für den ladungsäquivalenten Anteil eines mehrwertigen Kations stehen, beispielsweise für  $Mg^{2+}/2$  oder  $Al^{3+}/3$ , wobei von den genannten Kationen das Natrium bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Klarspülmittel können vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Soil-release-Polymere, der Farbstoffe und der Duftstoffe enthalten.

Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern sind sogenannte "Soil-Release-Verbindungen". Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Soil-Release Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, insbesondere Polymere mit Imino-Gruppen, kationische Cellulosederivate oder kationische Homo- und/oder Copolymere mit quaternisierten Ammoniumalkylmethacrylatgruppen als Monomereinheiten.

Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammonium-

seitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil-Release-Verbindungen.

Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Klarspülmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Geschirrtteilen, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Klarspülmitteln sind alle Färbemittel, die oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid<sup>®</sup> Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol<sup>®</sup> Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol<sup>®</sup> Grün 8730 (CI 74260), Basonyl<sup>®</sup> Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan<sup>®</sup> Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid<sup>®</sup> Gelb 094 (CI 47005), Sicovit<sup>®</sup> Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol<sup>®</sup> Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan<sup>®</sup> Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan<sup>®</sup> Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den zu behandelnden Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunststoffen aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Klarspülmitteln Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Klarspülmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

Auch eine Inkorporation von Parfüm ist problemlos möglich; durch dessen späte Freisetzung im Klarspülgang kann bei Geschirrspülmaschinen der oft auftretende „Laugengeruch“ beim Öffnen der Maschine beseitigt werden.

Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen



Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**Beispiele:**

Nicht angeschmutzte Gläser wurden in einer kontinuierlich betriebenen Geschirrspülmaschine in einem 65°C Programm mit Vorspülgang mit einem handelsüblichen Maschinengeschirrspülmittel bei einer Wasserhärte von 0-1°dH gespült. Im Reinigungsgang wurde ein flüssiger Belastungsschmutz dosiert.

In den Beispielen V1 und E1 wurden für jeden Reinigungsgang jeweils ca. 19g eines handelsüblichen Maschinengeschirrspülmittel eindosiert. Im Vergleichsbeispiel V1 wurden zusätzlich in den Klarspülgang 3 ml eines handelsüblichen Klarspülers zudosiert, während im erfindungsgemäßen Beispiel E1 außer dem Maschinengeschirrspülmittel zusätzlich 3 ml eines Klarspülers mit einem Zinkacetatgehalt von 5 Gew.-% in den Klarspülgang eindosiert wurden. Der Spülvorgang wurde unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen 50/100/200 mal wiederholt. Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben

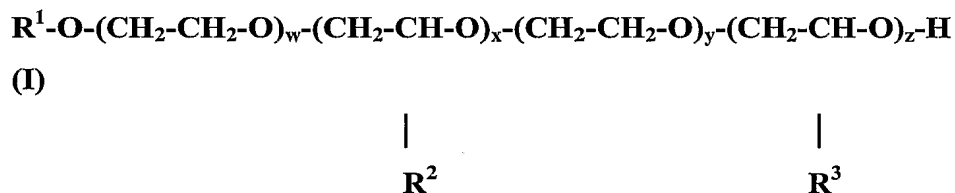
	V 1	E1
50 Spülzyklen	2,2	4,8
100 Spülzyklen	2,1	4,4
200 Spülzyklen	1,6	4,1

Bewertungsskala: 1 bis 5, wobei 1 für sehr starken Korrosionsschaden und 5 für unbeschädigte Gläser steht

Die Tabelle zeigt, daß durch den Einsatz eines zinkhaltigen erfindungsgemäßen Klarspülers, Glaskorrosionserscheinungen beim maschinellen Geschirrspülen deutlich verringert werden können.

**Patentansprüche:**

1. Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend
  - a) 0,1 bis 35 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e),
  - b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Agens, das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen,
  - c) Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe ad 100 %.
2. Klarspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das/die nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 1,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 22,5 Gew.-%, und insbesondere von 7,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten.
3. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel I enthalten



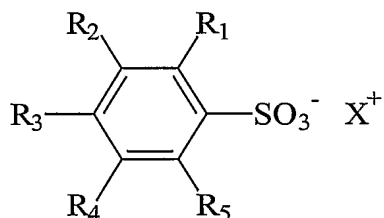
in der  $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten  $\text{C}_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe  $\text{R}^2$  bzw.  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_3$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

4. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan stammt (stammen).

5. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, der Harzsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren stammt (stammen).
6. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien) in Mengen von 0,2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthält.
7. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein oder mehrere Acidifizierungsmittel, vorzugsweise Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren, besonders bevorzugt Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure und insbesondere Citronensäure in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten.
8. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtwäßrige(s) Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-

butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, enthalten.

9. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Lösungsvermittler, vorzugsweise aromatische Sulfonate der Formel



in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten, in der jeder der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H oder einem C<sub>1-5</sub>-Alkyl- oder – Alkenylrest und X für ein Kation steht.

10. Klarspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Soil-release-Polymere, der Farbstoffe und der Duftstoffe enthält.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05593

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/00 C11D11/00 C11D3/02 C11D3/20 C11D3/22  
C11D3/33 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 443 270 A (LODEWICK RAINER ET AL) 17 April 1984 (1984-04-17) column 2, line 5-1419-29,39-67; claims; examples column 3, line 62-64 column 4, line 14-19,35-41,64-68 column 6, line 23-44 ---	1-10
X	US 4 908 148 A (CARAVAJAL GREGORY S ET AL) 13 March 1990 (1990-03-13) claims; examples ---	1-10
P,X	EP 1 213 344 A (HENKEL KGAA) 12 June 2002 (2002-06-12) claims ---	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 2003

Date of mailing of the international search report

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05593

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 32 612 A (HENKEL KGAA) 14 February 2002 (2002-02-14) page 19, line 33,34; claims 13-20 -----	1-10
A	WO 00 56851 A (JOHNSON S C COMM MARKETS INC) 28 September 2000 (2000-09-28) page 4, line 7 -page 5, line 22; claim 1 -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05593

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4443270	A	17-04-1984	AT	16403 T	15-11-1985
			CA	1174553 A1	18-09-1984
			DE	3267272 D1	12-12-1985
			EP	0070587 A1	26-01-1983
US 4908148	A	13-03-1990	AT	121449 T	15-05-1995
			AU	639901 B2	12-08-1993
			AU	4934490 A	16-08-1990
			CA	2009049 A1	13-08-1990
			DE	69018666 D1	24-05-1995
			DE	69018666 T2	30-11-1995
			DK	383480 T3	04-09-1995
			EP	0383480 A1	22-08-1990
			ES	2071006 T3	16-06-1995
			HK	1006177 A1	12-02-1999
			JP	2695268 B2	24-12-1997
			JP	3014899 A	23-01-1991
			NZ	232478 A	25-02-1992
EP 1213344	A	12-06-2002	DE	10060533 A1	20-06-2002
			EP	1213344 A2	12-06-2002
DE 10032612	A	14-02-2002	DE	10145925 A1	05-12-2002
			DE	10032612 A1	14-02-2002
			AU	8756601 A	21-01-2002
			DE	10050622 A1	02-05-2002
			DE	20019913 U1	29-03-2001
			WO	0204583 A1	17-01-2002
			EP	1299513 A1	09-04-2003
WO 0056851	A	28-09-2000	US	6083894 A	04-07-2000
			US	6448210 B1	10-09-2002
			AU	3733200 A	09-10-2000
			GB	2364324 A	23-01-2002
			WO	0056851 A1	28-09-2000



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05593

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/00 C11D11/00 C11D3/02 C11D3/20 C11D3/22  
C11D3/33 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 443 270 A (LODEWICK RAINER ET AL) 17. April 1984 (1984-04-17) Spalte 2, Zeile 5-1419-29,39-67; Ansprüche; Beispiele Spalte 3, Zeile 62-64 Spalte 4, Zeile 14-19,35-41,64-68 Spalte 6, Zeile 23-44 ---	1-10
X	US 4 908 148 A (CARAVAJAL GREGORY S ET AL) 13. März 1990 (1990-03-13) Ansprüche; Beispiele ---	1-10
P,X	EP 1 213 344 A (HENKEL KGAA) 12. Juni 2002 (2002-06-12) Ansprüche --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 32 612 A (HENKEL KGAA) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Seite 19, Zeile 33,34; Ansprüche 13-20 ---	1-10
A	WO 00 56851 A (JOHNSON S C COMM MARKETS INC) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 4, Zeile 7 -Seite 5, Zeile 22; Anspruch 1 -----	1-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05593

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4443270	A	17-04-1984	AT 16403 T	15-11-1985
			CA 1174553 A1	18-09-1984
			DE 3267272 D1	12-12-1985
			EP 0070587 A1	26-01-1983
US 4908148	A	13-03-1990	AT 121449 T	15-05-1995
			AU 639901 B2	12-08-1993
			AU 4934490 A	16-08-1990
			CA 2009049 A1	13-08-1990
			DE 69018666 D1	24-05-1995
			DE 69018666 T2	30-11-1995
			DK 383480 T3	04-09-1995
			EP 0383480 A1	22-08-1990
			ES 2071006 T3	16-06-1995
			HK 1006177 A1	12-02-1999
			JP 2695268 B2	24-12-1997
			JP 3014899 A	23-01-1991
			NZ 232478 A	25-02-1992
EP 1213344	A	12-06-2002	DE 10060533 A1	20-06-2002
			EP 1213344 A2	12-06-2002
DE 10032612	A	14-02-2002	DE 10145925 A1	05-12-2002
			DE 10032612 A1	14-02-2002
			AU 8756601 A	21-01-2002
			DE 10050622 A1	02-05-2002
			DE 20019913 U1	29-03-2001
			WO 0204583 A1	17-01-2002
			EP 1299513 A1	09-04-2003
WO 0056851	A	28-09-2000	US 6083894 A	04-07-2000
			US 6448210 B1	10-09-2002
			AU 3733200 A	09-10-2000
			GB 2364324 A	23-01-2002
			WO 0056851 A1	28-09-2000